

47-11550

US-10081
D2

(54) PRODUCTION OF MATERIAL FOR FINE FERRITE POWDER

(11) 47-11550

(44) APR 11, 1972

(21) APPL. NO. 42-11173 (22) FEB 23, 1967

(71) TOKYO DENKI KAGAKU KOUGYO KABUSHIKI KAISHA

(72) MAKOTO INAGAKI (+2)

(51) INT. CL. H 01 f

PURPOSE: To preparing a fine ferrite powder by spray roasting process, using, as a starting material, a mixed solution of chlorides of metals constituting the desired ferrite, wherein hydrogen chloride contained in a waste gas formed during the preparation process is collected and circulated to dissolve metal oxides or metals constituting the ferrite and prepare the mixed metal chloride solution to be used for the further preparation of ferrite powder.

Example: Preparation of Magnesium Ferrite

Metallic magnesium and electrolytic iron are each dissolved in HCl to prepare material solutions containing one mole, in terms of MgO or Fe₂O₃, for each component. The resultant two solutions are mixed at a mixing ratio of 1:1 to provide a mixed material solution. The thus obtained material solution is introduced into a triple-tube sprayer which has three nozzles for the mixed material solution, oxygen gas and a combustible gas, respectively. In the sprayer, the material solution is sprayed and roasted. Through this spray roasting process, ferrite powder is prepared and HCl is collected from a waste gas formed during this process into a collector so that the collected HCl can be circulated and used to dissolve metal materials. The thus obtained ferrite powder MgFe₂O₄ has a spinel structure and a particle size of 0.02 to 0.05 microns.

10/17/72

⑨ Int. Cl.
H 01 f⑩ 日本分類
62 B 0
62 B 71

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告
昭47-11550

⑫ 特許公報

⑬ 公告 昭和47年(1972)4月11日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑭ 微粉末フェライト原料の製造方法

⑮ 特 願 昭42-11173

⑯ 出 願 昭42(1967)2月23日

⑰ 発 明 者 稲垣誠

東京都杉並区大宮前6の334

⑱ 同 員沼一弥

市川市八幡町1の631

⑲ 同 福島益利

市川市市川3の20の15

⑳ 出 願 人 東京電気化学工業株式会社

東京都千代田区内神田2の14の6

㉑ 代 理 人 弁理士 光石士郎 外1名

図面の簡単な説明

第1図は本発明における工程系統図を示す。第2図は本発明におけるノズル部及び捕集部構成図の1例を示す。

発明の詳細な説明

本発明はフェライトを構成する金属の塩化物混合溶液を原料として噴射法により、フェライト微粉末を製造する時生成する廃ガス中の塩化水素を循環使用し、フェライトを構成する金属酸化物を溶解し原料金属塩化物混合溶液とするものであり、フェライト微粉末を噴射焙焼法により製造する際生ずる廃ガスを循環使用することを特徴とする。

従来、フェライトの工業的製造法は周知のようにフェライトを構成する金属の酸化物または炭酸塩を所定のモル比に混合し、仮焼、粉碎、成型、焙焼してフェライトとするが、微視的に見た場合の不均一性、製造時の不純物の混入、製造に長時間を要するなど多くの欠点がある。また、これら欠点を取り除いた方法としてはフェライトを構成する金属の硝酸塩水溶液を用いて噴霧焙焼し所望のフェライトを得る方法などもあるが、硝酸塩を用いたこの方法においては生成廃ガス中にNO₂、

2

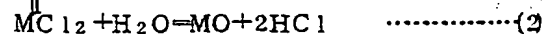
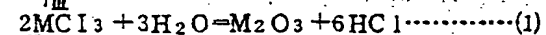
NOなどの分解ガスが発生し、これを回収して再び硝酸塩原料を作ることは厄介であり、これらの副生する分解ガスは循環使用することなく廃棄されている。

5 本発明は上記構成により従来技術の欠点を解決し原料費の節約、工程の合理化による合理的手段により良質のフェライト原料を提供しようとするものである。

本発明の方法を図面によつて詳細に説明する。

10 図面1および2に示すような工程および装置において、フェライトを構成する金属の塩化物混合溶液7を同心円のノズル14により燃料ガス8と空気または酸素9による燃焼焰を用いた反応管1の中で噴射焙焼させ、えられた微粉末フェライト

15 10をそのフェライトの有する磁性を利用して磁力捕集器2により分離する。なお、本発明の方法においては、



20 (M^{II}, M^{III} はそれぞれ2価、3価の金属イオンを示す)

なる(1), (2)の反応が同時に起り、所期のフェライト微粉末10を得るとともに鉄化水素13を副生する。また、この反応によつて生成した廃ガス中のHCl 13はコンデンサー3で回収し予め所望組成になるように投入された金属または金属酸化物12を塩化物生成槽4で塩素化し、貯槽5に送り循環ポンプ6によりノズル14へ供給する。

HCl 13を回収した廃ガス11はコンデンサー3より系外に出る。このようにHCl 13を循環利用することを特徴とするフェライトの製造法であり、ここに用いる磁力捕集器2には永久磁石、いずれを用いてもよい。このような捕集法による場合廃ガス中の酸濃度を低下させないで回収できる。尚燃料ガス8は都市ガス、一酸化炭素、プロパン、水素いずれでもよい。またフェライトとしてはMn, Ni, Li, Cu若しくはMg, Zn又は

3

Ba の如きアルカリ土類金属、あるいはその複合体いずれでも可能である。Mn-フェライトの場合は酸素分圧を低くし、かつ高温で反応させ急冷することによつて Mn^{3+} の生成を抑制することができる。

上述のごとくして得られたリチウム-マンガンフェライトを粉碎し、この微粉末にバインダとして5%ポリ・ヴィニール・アルコール溶液を加え成形し、 N_2 ガス中で1100℃により60分焼成し、厚さ0.155mm、外径0.545mm、内径0.330mmの22ミルコアとする。

このメモリーコアの特性は第1表の通りである。なお、第1表中には、従来の酸化物法によるものの特性値を例示する。

第1表

	実施例	従来例 (酸化物法)
'1'の読出し電圧 (UV_1)	58.0mV	59.1mV
'0'の妨害読出し電圧 (dV_z)	9.5mV	14.2mV
ピーキング時間 (t_p)	115nsec	113nsec
スイッチング時間 (t_s)	252nsec	272nsec
信号/雑音比 (S/N)	7.5	6.0

つぎに本発明の方法によるフェライト製造の実施例を示す。

1 マグネシウム・フェライトの製造

$MgFe_2O_4$ に相当するフェライトを製造する場合、金属マグネシウムおよび電解鉄を塩酸に溶解し MgO 、 Fe_2O_3 に換算してそれぞれ1mol溶液となるように調製し、その溶液を1:30に混合して原料とする。

噴射装置は溶液口、酸素口、燃料ガス口よりなる三重管バーナーを用い、酸素100 $\frac{1}{分}$ 、プロパン70 $\frac{1}{分}$ 、溶液100 $\frac{cc}{時}$ で噴射焙焼させる。このときの噴射バーナーの火焰温度は1250℃である。燃焼管は直径50mm長さ1000mmのステンレス管を用い、120℃に加熱した熱媒をもつて冷却した。回収装置は直径30mmのバイレックスガラス管中に平板のマグネットフェライトコアを並べたものを数本捕集部に設置し熱媒で120℃以上150℃以下になるよう温度調節を行つた。塩化水素回収装置は直径50mmのバイレックスガラス管中にバイレックスガラスのラッパリングを詰め熱

4

媒をもつて105~110℃になるよう温度調節を行つた。この実験によりえられた $MgFe_2O_4$ はX線分析の結果スピネル構造を有し、電子顕微鏡による粒子観察で0.02~0.05 μ の微粉体であることを確認した。

2 リチウム-マンガンフェライトの製造

$Li_{20}:MnO:Fe_2O_3$ 16:4:80: のフェライトをつくる場合炭酸リチウム、電解マンガン、電解鉄をそれぞれ所定mol比になるように混合し、えられた回収塩酸に溶解したのち塩素ガスを通じて Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化、燃料ガスとして水素100 $\frac{1}{分}$ 、空気350 $\frac{1}{分}$ 、原料塩化物溶液100 $\frac{cc}{時}$ で噴射焙焼させた。この時の火焰温度は1200℃である。この実験により粒径0.05 μ 以下、不純物としてのCl 0.01%以下のリチウム-マンガンフェライトがえられた。

上記2例の実験におけるフェライトの捕集率は8.5%以上、塩化水素の回収率は90%以上であった。

3 マンガン・マグネシウム・フェライトの製造

$MgO:Mn_2O_3:Fe_2O_3=30:30:40$ (モル%)の組成のフェライトをつくる場合金属マグネシウム、電解マンガン、電解鉄を所定モル比になるように秤量し、得られた回収塩酸に溶解したのち塩素ガスを通じる Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化、燃料ガスとして水素100 $\frac{1}{分}$ 、空気1 $\frac{1}{分}$ 、原料塩化物溶液100 $\frac{cc}{時}$ で噴射焙焼させた。この時の火焰温度は1200℃である。これにより、粒径0.05 μ 以下、不純物としてのCl 0.01%以下のマンガン・マグネシウム・フェライト粉末が得られた。

この粉末にバインダとして5%ポリ・ヴィニール・アルコール溶液を加え成形し、 N_2 ガス中で1050℃で60分焼成し、厚さ0.145mm、外径0.545mm、内径0.325mmの22ミルコアを得た。

このメモリーコアの出力特性は第2表の通りである。なお、第2表中には、従来の酸化物法によるものの特性値を比較例示する。

5.

第 2 表

	実施例	従来例 (酸化物法)
'1'の読出し電圧(UV_1)	46mV	48mV
'0'の妨害読出し電圧(dV_z)	11.5mV	20.7mV
ピーキング時間(t_p)	125nsec	119nsec
スイッチング時間(t_s)	275nsec	291nsec
信号/雑音比(S/N)	7.9	6.1

上記第1表および第2表から明らかなように、本発明による場合、妨害読出し電圧が低く、スイツ 10
チング時間の早い秀れた品質のものが得られる。

本発明は以上のように硝酸塩を用いた反応により生成する廃ガスを棄却する方法に比して廃ガスによる大気汚染などの公害を全く防止するとともに硝酸塩に比し価格の低廉な塩化物を使用し廃ガス 15
を回收利用する本法ははるかに原料費の節減、工程の合理化に有効なフェライトの製造法であるの

6.

みならず、生成するフェライト微粉末は超微粉体でしかも完全均一組成であつてフェライトの性能の向上を期待しうる効果がある。

特許請求の範囲

1 本文に詳記するようにフェライトを構成する金属の塩化物混合溶液を原料として噴射法によりフェライト微粉末を製造するとき生成する廃ガス中の塩化水素を循環使用しフェライトを構成する金属酸化物を溶解し原料金属塩化物混合溶液とすることを特徴とする微粉末フェライト原料の製造方法。

引用文献

フェライトの理論と応用 武井武編 昭35. 2.
15 第98頁 丸善株式会社発行

図1

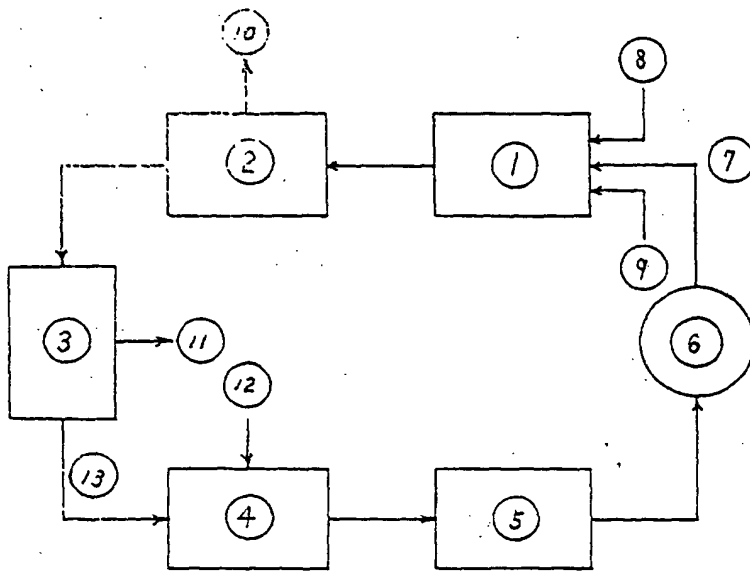


図2

